

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.



つてきている。

従来、ヘアースプレーにおいてはハードホールディングなものが實用され、そのためのセツト性成分としては、アルコール可溶性で洗髪性を有し、エアゾール推進剤に可溶の、耐湿性の皮膜形成能を有する高分子物質としてシエラック、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドン/酢酸ビニル共重合体、ビニルメチルエーテル/無水マレイン酸部分エステル化物の共重合体、酢酸ビニル/クロトン酸共重合体、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル共重合体などが用いられるのが通常であるが、いずれも硬い皮膜形成性を有するものであるため整髪時にセツトを硬くしてしまい、自然な髪型が得にくい。従つて、可塑剤や油脂、シリコンオイル等の添加剤を配合したり、形成皮膜の柔軟な重合体を合成することによつて、これに対処する試みは行なわれているが、ほとんど効果がないか、逆に粘着性の増大によりセツトの重さ、非ドライタッチ、フレーキング、汚れ、くしどうりの悪化などを生じ、セツトのソフト化の効

果はあまり期待できないものであつた。また、樹脂分の配合量を抑えた処方、使い方によつてはある程度の効果を現わすが、根本的な解決にはならない。

また、液体整髪剤においては、従来、主としてフタルアルコールのプロピレンオキサイド付加、もしくはそれらのリン酸エステル化物が用いられているが、フタルアルコールのプロピレンオキサイド付加物は整髪性に油づぼい感（べたべたした風合い）、セツト性の不足、洗髪性の不足などがあり、さらに液体整髪剤の処方を超む場合にアルコールしか溶媒に使えない。他方、フタルアルコールのプロピレンオキサイド付加物のリン酸エステル化物は、油づぼさ、セツト性不足、洗髪性は幾分改善されるが、セツト性が重く、汚れた印象を与える。さらに、エステル化されたリン酸化物を、水溶性化、 $\text{pH}$ 調整などの点から、塩基性物質で中和するため、物性を均一に維持するための管理が煩雑となる。

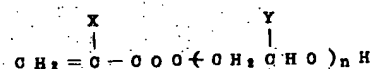
シャンプー、リンス剤においては、最近、シャ

ンプー、リンス時の整泡、感觸向上の意味で、また洗髪後の手触り、毛髪のトリートメント性の改善として、若干の毛髪に吸着性、整泡性を有する油脂、界面活性剤、樹脂などを配合して効果を出している例がある。たとえば、ヘアースプレー用に使用されるアクリル系アニオン樹脂やポリペプチド、ラノリン系界面活性剤などの他に、非イオン活性剤のリン酸エステル化物、フタルアルコールのエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等の単独もしくは混合付加重合物のリン酸エステルの塩なども、シャンプー、リンス等の製品中に0.1~1%程度配合することが行なわれている。後述する本発明に係る組成物の場合も、同様の目的に使用可能である。とくに、本発明に係る組成物は非イオン性であるため、シャンプー（ほとんど陰イオン系界面活性剤）、リンス（主として陽イオン系界面活性剤）に任意の割合で安全に、安定に処方し得るという利点がある。

本発明者らは、以上のような業界の要望に応え

るべく、アクリル系ないしビニル系原料からなる、造膜性のない、親水性の非イオン性低重合体（オリゴマー）を用いることによつて適応し得ると考え、鋭意研究を重ねた結果、本発明の組成物を得た。

本発明は、一般式



（式中、Xは水素原子もしくはメチル基であり、またYが水素原子のときはnは1~10、メチル基のときはnは1~5、エチル基のときはnは1~3である。また、Yが水素原子、メチル基、エチル基の混合されたものの場合、Yが水素原子を含むときはnは10を、メチル基、エチル基を含むときはnは5をこえない。）

で示されるアクリル系ないしメタクリル系モノマーの少なくとも1種の単独もしくはそれらの混合物を70モル%以上含む単量体ないし共単量体を重合させた、常温で造膜性を有さない、非イオン

性の親水性低重合体(オリゴマー)よりなる整髪用組成物を、整髪剤ないし毛髪処理剤の基剤ないし添加剤として用いて、新規な整髪剤を与えることを目的としている。

本発明を実施するについて使用する重合性物質としては、アクリル酸、メタクリル酸のエチレングライコール、プロピレングライコール、ブチレングライコール、ポリエチレングライコール(付加モル数10以下)、ポリプロピレングライコール(付加モル数5以下)、ポリブチレングライコール(付加モル数3以下)エステルなどが考えられ、整髪剤の添加剤として処方中に安定に添加するという点から非イオン性単量体であることが必要であり、低分子量であるがゆえに毛髪への密着性も十分であり、目的とする整髪剤の処方、物性に応じて、上記単量体成分を70～100モル%の間に調整し、他の共重合可能な単量体と混合して重合する。ヘアースプレーや液体整髪剤に用いる場合、配合量の多いこともあつて洗髪性に十分配慮する必要がある、上記単量体成分を比較的

多く配合するか、上記一般式におけるYが水素原子である単量体、すなわちポリエチレングライコール系の単量体を主として用いる。他方、シャンプー、リンス剤に配合する場合は、毛髪への若干の吸着と整泡、触感が要求されるので、上記単量体成分を70モル%まで減じて水溶性、吸湿性を抑える。なお、これが70モル%以下になると、毛髪への残留が多くなり、洗髪後の感触がべとつたものとなり爽快感が出ない。本発明に係る組成物を得るについて、上記単量体成分以外の共重合可能な単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸の脂肪族アルコールエステル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシアクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等が使用できる。

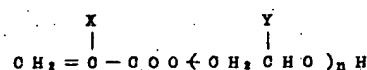
次に、上記一般式に示す単量体を70モル%以下にしたときの問題点を、各種整髪剤において詳述する。まず、ヘアースプレーにおいては、水溶性の不足から洗髪性が悪くなることは前述したが、

さらにスプレーしたものの毛髪へのひろがり、レベリング性が不足してくるため光沢が出にくい。また、水分を含んだ毛髪上で遊離し、白濁するためセットの仕上りが美しく見えない。液体整髪剤においては、製品の溶液中のエタノールに置換えて水の配合が不可能となり、製品のコストダウン、使用時の毛髪、頭皮の脱脂の緩和、引火性の危険削減といった処置がとれなくなる。また、シャンプー、リンスに配合した場合には、残留量が多くなりすぎるためと、油性が向上したことによる感触のぬめり感から、毛髪の固着、くしどおりなどに不快性が現われる。

本発明に係る組成物は、非イオン性であることに大きな特徴がある。すなわち、前述した従来の整髪剤の多くはアニオン性であり、これらは主としてアミン類で中和して水溶性を与え、整髪剤として使用されているが、中和することによつてpHが弱アルカリ性となり、髪には好ましくない影響を与え、また着色原因やアミン臭等、異臭発生の原因となる。他方、両性、カチオン性を付与

した整髪用樹脂も数見されるが、べたつき、臭気、アニオン性シャンプーでの洗髪不良などの欠点を有している。また、液体整髪料基剤として使われているポリプロピレングライコール系化合物は非イオン性であるが、親水性がなく、べたつき、洗髪性不良等の欠点を有しているのである。

これに反して、本発明に係る整髪用組成物は非イオン性であつて、しかも親水性であることが大きな特徴である。一般式



において、Yがメチル基のときnは1～5であり、Yがエチル基のときnは1～3でなければならないのも、本発明に係る組成物が非イオン性で、しかも親水性であるための必須条件であり、これよりnが大きくなると親水性が不足し、本用途に好ましくない。なお、Yが水素原子のときは、nが1以上になつても水溶性には変りないが、結晶性となつて整髪料としては好ましくなくなるのである。また、Yが水素原子、メチル基、エチル基

の混合した場合、すなわちエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドの共付加重合した場合も考えられるが、これらも、上記の趣旨に反しない、すなわち親水性で、しかも非結晶性である範囲において、本発明に係る組成物を形成する単量体として使用することができる。

単量体の重合に際しては、必要に応じて通常の重合度調節剤を用いることは有用なことである。重合操作については、所望の物性によつて、またモノマーの組成によつて条件は変わるが、なるべく低重合度のものを効率よく生成するためには、重合溶媒としてアルコール性水酸基を有するエチル、プロピル、ブチル、アミル、ヘキシル、オクチルのようなアルキル基を有するアルコール類、エチレングライコールモノメチルエーテル、エチレングライコールモノエチルエーテル、エチレングライコールモノプロピルエーテル、エチレングライコールモノブチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、3-メトキシブタノールのようなエーテルアルコール類、乳酸メチル、乳酸エ

チル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、乳酸アミル、クエン酸メチル、クエン酸エチル、リンゴ酸メチル、リンゴ酸エチル等の有機酸のエステル、1,1,1-トリクロロエタン、パークロルエチレンなどが用いられる。重合反応用開始剤としては、比較的高温にて分解するものが好ましく、クメンハイドロパーオキサイド(分解温度159℃)、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド(同150℃)、ジターシャリーブチルパーオキサイド(同126℃)、1,3-ビス-(ターシャリーブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン(同127℃)、ターシャリーブチルパーベンゾエート(同105℃)の他、一般に用いられる過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイルなども用いることができる。

重合反応は、通常の攪拌装置、逆流冷却器(コンデンサー)、温度計、モノマー滴下装置、窒素ガス導入管を備えた重合反応用オートクレープを用いて、溶剤をいし反応器中を窒素ガスで十分酸素を置換してのち、ひきつづいて窒素ガスを導入

しながら行なう。モノマーの滴下、反応熟成を経て重合反応を完結させたのち、溶媒回収、精製等を行ない、整髪剤の原料とする。

以下に本発明の実施例を示す。

#### 〔実施例1〕

温度計、攪拌装置、逆流冷却器、モノマー滴下装置、窒素ガス導入管を備えた内容積1ℓのフラスコに、エチレングライコールモノブチルエーテル11.7gとターシャリーブチルパーベンゾエート(分解温度105℃)16.4gを仕込み、ガス導入管を通じて10分間窒素ガスを流したのち、内温を130℃に保ち、その上に2-ヒドロキシエチルアクリレート104.4g(90モル%)とブチルアクリレート12.8g(10モル%)の混合物をモノマー滴下装置を用いて3時間をかけて滴下する。滴下終了後、30分毎にターシャリーブチルパーベンゾエート1gを10gのエチレングライコールモノブチルエーテルに溶解して、4回にわたつて添加する。その後3時間、130～150℃にて熟成し、反応を十分に行なわせる。

この後、減圧下に溶剤を留去し、樹脂分50%となるようエチルアルコールを加えて調整し、製品粘度25センチストークス(25℃)を有する整髪用組成物を得る。

上記整髪用組成物20gをとり、エチルアルコール80gを加え、さらに香料0.5gを添加した原液を作り、この原液80gを220mlの内容積のエアゾール容器に封入し、これにトリクロモノフロロメタン48gとジクロロジフロロメタン72gとの混合推進ガスを滴加してソフトタイプエアゾールヘアースプレーを作つた。得られたヘアースプレーを毛髪に噴霧したところ、粘着、べたつきが全くなく、自然のヘアースタイルを与え、加えて十分なセット力も得られた。

#### 〔実施例2〕

実施例1と同じ装置に乳酸エチル200gと1,3-ビス-(ターシャリーブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン(分解温度127℃)26.5gを仕込み、ガス導入管を通じて10分間窒素ガスを流したのち、内温を150℃に保ち、その上に

ビドロキシプロピルアクリレート25.8g(100モル%)をモノマー滴下装置を用いて3時間にかわつて均等に滴下する。滴下終了後、30分毎に1,3-ビス-(ターシャリーブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン2.6gを20gの乳酸エチルに溶解して、4回にかわつて添加する。その後3時間、150℃に保つて反応を完結させる。この後、減圧下に溶剤を留去し、樹脂分50%となるようエチルアルコールを加えて調整し、製品粘度45センチストークス(25℃)を有する整髪用組成物を得る。

上記整髪用組成物30gに精製水42.5gとエチルアルコール12.5gを加え、さらに香料1.5gを添加して液体整髪剤とする。得られた液体整髪剤は溶液中、水を多く含んでいるが完全透明で、毛髪への塗布時に、アルコール溶液のものよりぬめり感があり、仕上がったセットは非常にソフトで、自然な仕上りを示した。

#### (実施例3)

実施例1と同様の反応装置を用いて、クエン酸

トリブチルエステル(シトロフレックス、ファイザー社製)100gとジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド(分解温度150℃)10gを仕込み、ガス導入管を通じて10分間窒素ガスを流したのち、内温を180℃に保ち、その上にメタクリル酸のエチレンオキサイド付加物(付加モル数9)108g(70モル%)とドデシルメタクリレート19g(30モル%)との混合をモノマー滴下装置を用いて3時間にかわつて均等に滴下する。滴下終了後、30分毎にジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド1gを10gの乳酸ブチルに溶解して、4回にかわつて添加する。その後3時間にかわつて180℃に保つて反応を完結する。この後、減圧下に40gの乳酸ブチルを回収し、製品粘度170センチストークス(25℃)を有する整髪用組成物を得る。

得られた整髪用組成物2gとアルキルエーテル硫酸ナトリウム1.6g、ラウリン酸ジエタノールアマイド4g、プロピレングライコール2g、香料0.7g、水75.3gを用いて透明シャンプーを

作り、洗髪に使用したところ、洗い上りの毛髪にはさつきがなく、整髪が容易な風合いを残していた。

また、オイルリンスとして、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム2g、ポリオキシエチレンセチルエーテル1.5g、プロピレングライコール5g、クエン酸0.1g、クエン酸ナトリウム0.15g、パラオキシ安息香酸メチル0.1gおよび上記整髪用組成物2gに水89.15gを加えてリンス剤とし、シャンプー後にリンス処理したところ、整髪性のよいトリートメント効果を認めた。

以上

代理人 弁理士 安 藤 伸 逸